

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-244295  
(43)Date of publication of application : 19.09.1997

---

(51)Int.CI. G03G 9/087

---

(21)Application number : 08-047237 (71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD  
(22)Date of filing : 05.03.1996 (72)Inventor : OKUTO MASAZUMI  
TAKEHARA HIROAKI

---

**(54) RESIN COMPOSITION FOR TONER AND TONER**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a resin compsn. for producing a toner for fixation with a heating roll having a wide fixing temp. range and excellent in anti-offsetting property and blocking resistance and to obtain a toner using the resin compsn.

**SOLUTION:** This resin compsn. contains a resin (A) made of a vinyl copolymer contg. low and high mol.wt. polymer components and a resin (B) made of a copolymer of a vinyl monomer having a glycidyl group or a  $\beta$ -methylglycidyl group with other vinyl monomer as principal resin components. The max. value of the low mol.wt. polymer component in the mol.wt. distribution is in the range of  $3 \times 103$ – $5 \times 104$ , that of the high mol.wt. polymer component is in the range of  $3 \times 105$ – $5 \times 106$  and the acid value of the high mol.wt. polymer component is  $\geq 10$ KOHmg/g and is higher than that of the low mol.wt. polymer component. In the resin A, a vinyl monomer having an acid group has been copolymerized and at least one of this monomer and the monomer having a glycidyl group or a  $\beta$ -methylglycidyl group has been block-copolymerized in the resin.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The maximal value in molecular weight distribution is 3x103 to 5x104. The low-molecular-weight polymer component in the range, The maximal value in molecular weight distribution is 3x105 to 5x106. The amount polymer component of macromolecules in the range is included. The resin with which the acid number of this amount polymer component of macromolecules is 10 or more KOHmg/g, and the acid number of the amount polymer component of macromolecules consists of a larger vinyl system copolymer than the acid number of a low-molecular-weight polymer component (A), The resin (B) which consists of a copolymer of the vinyl system monomer which has a glycidyl group or beta-methyl glycidyl group, and vinyl system monomers other than this vinyl system monomer is used as main resinous principles. To the above-mentioned resin (A), the vinyl system monomer which has an acid radical copolymerizes. The resin constituent for toners characterized by at least one side of the vinyl system monomers which have the vinyl system monomer and the above-mentioned glycidyl group, or beta-methyl glycidyl group which has this acid radical carrying out block copolymerization in resin.

[Claim 2] The toner characterized by containing the resin constituent for toners according to claim 1 as a principal component.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner using the resin constituent for toners and it which are used for the so-called dry-developing method of the methods which develop an electrostatic-charge image in detail about the resin constituent for toners used for electrophotography etc.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] In electrophotography etc., the dry-developing method is used abundantly as a method which develops an electrostatic-charge image. By this dry-developing method, the impalpable powder developer of the frictional electrification nature called the toner which made resin distribute coloring agents, such as carbon black, is used.

[0003] Usually, it adheres to the electrostatic latent image on a photo conductor with electric attraction, a toner image is formed, subsequently to a form top this toner image is imprinted, and it is fixed to the toner charged by friction with the heating roller which has a mold-release characteristic to a toner.

[0004] Many engine performance, such as offset-proof nature (a toner should not adhere to a heating roller), fixable (a toner should adhere to a form firmly), and blocking resistance (a toner particle should not condense), is required of such a toner. Especially, it has a large fixing temperature requirement and the toner excellent in offset-proof nature is required.

[0005] As a thing according to this demand, to JP,3-118552,A The resin which contains a glycidyl group or beta-methyl glycidyl group to the resin which made the polyvalent metal compound react to the styrene-acrylic copolymer containing a carboxyl group is mixed. Although making crosslinking reaction cause and acquiring good blocking resistance, offset-proof nature, and a fixing property at the time of heating is proposed A low-molecular-weight part and glycidyl group content resin carry out crosslinking reaction at the time of heating, and there was a case where the case where sufficient offset-proof nature of what can obtain a large fixing temperature requirement is not obtained, and fixable were worsened.

[0006] Moreover, although making the amount of amount soma of giant molecules contain a carboxylic-acid component was proposed by JP,7-191496,A, and the electrification property became good, it was difficult to obtain a larger fixing temperature requirement and still better offset-proof nature.

#### [0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention cancels the various faults of the advanced technology mentioned above, and its fixing temperature requirement is wide, and it is to offer the resin constituent for toners for obtaining the toner for heating roller fixing excellent in offset-proof nature and blocking resistance, and the toner using this.

#### [0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is made in order to attain the technical problem mentioned above. Invention according to claim 1 The maximal value in molecular weight distribution is 3x103 to 5x104. The low-molecular-weight polymer component in the range. The maximal value in molecular weight distribution is 3x105 to 5x106. The amount polymer component of macromolecules in the range is included. The resin with which the acid number of the above-mentioned amount polymer component of macromolecules is 10 or more KOHmg/g, and the acid number of the amount polymer component of macromolecules consists of a larger vinyl system copolymer than the acid number of a low-molecular-weight polymer component (A). The resin (B) which consists of a copolymer of the vinyl system monomer which has a glycidyl group or beta-methyl glycidyl group, and vinyl system monomers other than this vinyl system monomer is used as main resinous principles. To the above-mentioned resin (A), the vinyl system monomer which has an acid radical copolymerizes. It is the resin constituent for toners characterized by at least one side of the vinyl system monomers which have the vinyl system monomer and the above-mentioned glycidyl group, or beta-methyl glycidyl group which has this acid radical carrying out block copolymerization in resin.

[0009] Moreover, invention according to claim 2 is a toner characterized by containing the resin constituent for toners of invention of the claim 1 above-mentioned publication as a principal component.

[0010] Hereafter, this invention is explained to a detail. As a vinyl system copolymer used for resin (A) in this invention, it is desirable to, make a styrene monomer, an acrylic ester (meta) system monomer, etc. into a configuration unit for example.

[0011] As the above-mentioned styrene monomer, for example Styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, alpha methyl styrene, p-ethyl styrene, 2, 4-dimethyl styrene, p-n-butyl styrene, p-tert-butyl

styrene, p-n-hexyl styrene, p-n-octyl styrene, p-n-nonyl styrene, p-n-DESHIRU styrene, p-n-dodecyl styrene, p-methoxy styrene, p-phenyl styrene, p-chloro styrene, 3, and 4-dichloro styrene etc. is mentioned, and styrene is the most desirable especially.

[0012] As the above-mentioned (meta) acrylic ester system monomer For example, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid propyl, Acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, acrylic-acid n-octyl, Acrylic-acid dodecyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid stearyl, A methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid propyl, N-butyl methacrylate, methacrylic-acid isobutyl, n-octyl methacrylate, Others [ ester / of acrylic acids, such as methacrylic-acid dodecyl and stearyl methacrylate, or a methacrylic acid / alkyl ], Acrylic-acid 2-KURORU ethyl, acrylic-acid phenyl, alpha-Krol methyl acrylate, Methacrylic-acid phenyl, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl methacrylate, Methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, glycidyl methacrylate, bis-glycidyl methacrylate, Polyethylene glycol dimethacrylate, methacryloxyethyl phosphate, etc. can be mentioned and a methyl methacrylate, acrylic-acid n-butyl, n-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc. are used preferably especially.

[0013] For the vinyl system copolymer in this invention, it sets to the molecular weight distribution measured with gel permeation chromatography (GPC), and the maximal value of the molecular weight distribution of a low-molecular-weight polymer component is 3x103 to 5x104. It is in the range and the maximal value of the molecular weight distribution of the amount polymer component of macromolecules is 3x105 to 5x106. To be in the range is needed.

[0014] When the maximal value of the molecular weight distribution of the above-mentioned low-molecular-weight polymer component is smaller than the above-mentioned range, the blocking resistance of a toner may fall, and when larger than the above-mentioned range, fixable [ of a toner ] may fall.

[0015] Moreover, when the maximal value of the molecular weight distribution of the above-mentioned amount polymer component of macromolecules is smaller than the above-mentioned range, there is a possibility that the offset-proof nature of a toner may fall, and when larger than the above-mentioned range, fixable [ of a toner ] may fall.

[0016] In the above-mentioned vinyl system copolymer containing a low-molecular-weight polymer component and the amount polymer component of giant molecules, among a vinyl system copolymer, the content of the amount polymer component of giant molecules may produce the fall of offset-proof nature, when fewer than 10 % of the weight. Therefore, the content of the amount polymer component of macromolecules in a vinyl system copolymer is made into 10 % of the weight or more, and is more preferably made into 20 % of the weight or more.

[0017] Furthermore, since it may be unable to acquire fixable [ sufficient ] when the content of the amount polymer component of macromolecules in the above-mentioned vinyl system copolymer is higher than 50 % of the weight, the content of the amount polymer component of macromolecules is preferably made into 50 or less % of the weight.

[0018] Moreover, in order to raise the blocking resistance of a toner, as for the above-mentioned vinyl system copolymer, it is desirable for the glass transition point to be 50 degrees C or more.

[0019] The acid number of the amount polymer component of macromolecules in the above-mentioned vinyl system copolymer needs to be 10 or more KOHmg/g. If the acid number of the amount polymer component of giant molecules becomes small, the cohesive force of the acid component contained in the vinyl system copolymer becomes weak, and fixable [ sufficient ] and blocking resistance may not be acquired. Moreover, although a maximum numeric value is not limited in the acid number, also when the cohesive force by the acid component is too strong, viscosity becomes high or solvent solubility gets worse to the degree of pole, for a certain reason, 150 or less KOHmg/g is used preferably.

[0020] In the vinyl system copolymer used for the resin (A) in this invention, the acid number of the amount polymer component of macromolecules needs to be made larger than the acid number of a low-molecular-weight polymer component. When the acid number of the amount polymer component of macromolecules is 10 or more KOHmg/g as the acid number of a low-molecular-weight polymer component is more than the acid number of the amount polymer component of macromolecules, and the acid number of a low-molecular-weight polymer component becomes larger than it The acid number as the whole vinyl system copolymer becomes very high, blocking resistance may fall, or the cohesive force according to an acid component in a low-molecular-weight polymer component and the amount polymer component of macromolecules may become strong, and fixable may fall.

[0021] In addition, by making high the acid number of the amount polymer of giant molecules, crosslinking reaction with the glycidyl group in resin (B) or beta-methyl glycidyl group occurs preferentially, and becomes possible [ obtaining the more excellent offset-proof nature ].

[0022] To the resin (A) in this invention, in order to raise the acid number of this resin (A), the vinyl system monomer which has an acid radical contains. As this acid radical, a carboxylic-acid radical, a sulfonic group, a sulfinic-acid radical, a phosphonic acid radical, a boric-acid radical, etc. are mentioned, and a carboxylic-acid radical is preferably used from the reinforcement of an acid, and the ease of copolymerization especially, for example.

[0023] As a vinyl system monomer which has a carboxylic-acid radical For example, an acrylic acid (meta) and its alpha, or beta-alkyl derivatives, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, alpha-ethyl acrylic acid, and a crotonic acid; A fumaric acid, Partial saturation dicarboxylic acid, such as a maleic acid, a citraconic acid, and an itaconic acid; Succinic-acid mono-acryloyloxyethyl ester, Succinic-acid mono-methacryloyloxyethyl ester, phthalic-acid mono-acryloyloxyethyl ester, Partial saturation dicarboxylic acid monoester derivatives, such as phthalic-acid mono-methacryloyloxyethyl ester, etc. are mentioned. Also in these, acrylic-acid, methacrylic-acid, and succinic-acid mono-acryloyloxyethyl ester and succinic-acid mono-methacryloyloxyethyl ester are used preferably.

[0024] As the manufacture approach of the vinyl system copolymer in the above-mentioned resin (A), a suspension

polymerization, an emulsion polymerization, solution polymerization, bulk polymerization, etc. are used, for example. Although a thermofusion blend may be carried out, in order to make homogeneity distribute more a low-molecular-weight polymer component and the amount polymer component of giant molecules, the approach of carrying out the polymerization of the low-molecular-weight polymer component under existence of the amount polymer component of giant molecules is mentioned preferably [ that desolvantization is carried out after distributing in a solvent ], and more preferably. In addition, the weight average molecular weight of resin (A) has the desirable range of 50,000–500,000.

[0025] Moreover, in this invention, the acid radical in resin (A) and the polyvalent metal compound which reacts may contain if needed, and Cu, Ag, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Zn, Cd, aluminum, Ti, germanium, Sn, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, nickel, etc. are mentioned as a metal in this polyvalent metal compound, for example. Also in these, alkaline earth metal and a zinc group metal are desirable, and Mg and Zn are desirable especially.

[0026] As the above-mentioned polyvalent metal compound, low-grade alkyl metallic compounds, such as a fluoride, a chloride, a chlorate, a bromide, an iodide, an oxide, a hydroxide, a sulfide, a sulfate, a selenide, a telluride, a nitride, a nitrate, a phosphide, phosphinate, phosphate, a carbonate, an orthosilicic acid salt, acetate, an oxalate, a methylation object, and an ethylation object, etc. are mentioned, for example. Also in these, acetate and an oxide are desirable.

[0027] As for the above-mentioned polyvalent metal compound, it is desirable to contain 0.1–1 mol to one mol of vinyl system monomers which have an acid radical. Moreover, generally 100–200 degrees C of reaction temperature are desirable.

[0028] As an approach of making the above-mentioned polyvalent metal compound reacting to the above-mentioned vinyl system copolymer For example, after carrying out the solution polymerization of the vinyl system copolymer, the polyvalent metal compound distributed in the organic solvent if needed is thrown in in a system. How to distribute a polyvalent metal compound in a system with an organic solvent before starting the polymerization reaction of the approach and vinyl system copolymer which react at suitable temperature, A polyvalent metal compound is mixed to what distilled off the back solvent to which the solution polymerization of the vinyl system copolymer was carried out, and was obtained, and the approach of carrying out melting kneading at suitable temperature using a roll mill, a kneader, and an extruder etc. is mentioned.

[0029] In this invention, metaglycidyl acrylate, acrylic-acid beta-methyl glycidyl, glycidyl methacrylate, methacrylic-acid beta-methyl glycidyl, allyl glycidyl ether, etc. are mentioned, for example as a vinyl system monomer which has the glycidyl group or beta-methyl glycidyl group used for resin (B).

[0030] Moreover, as vinyl system monomers other than this vinyl system monomer which carry out copolymerization to the vinyl system monomer which has the above-mentioned glycidyl group or beta-methyl glycidyl group, the styrene monomer used for said resin (A), acrylic ester, a methacrylic ester system monomer, other vinyl acetate, propionic-acid vinyl, a vinyl chloride, ethylene, a propylene, etc. are mentioned, for example. Also in this etc., it is desirable that both a styrene monomer, acrylic ester, or a methacrylic ester monomer is used.

[0031] In resin (B), a suspension polymerization, an emulsion polymerization, solution polymerization, a bulk polymerization, etc. can be used, for example as a synthesis method of the copolymer of the vinyl system monomer which has a glycidyl group or beta-methyl glycidyl group, and vinyl system monomers other than this vinyl system monomer. In this case, it is desirable that copolymerization is carried out so that the content of the vinyl system monomer component which has a glycidyl group or beta-methyl glycidyl group may become at least 5 % of the weight or more. When the content of the vinyl system monomer component which has a glycidyl group or beta-methyl glycidyl group becomes less than 5 % of the weight, reacting with resin (A) becomes inadequate and it may be hard coming to be discovered of the improvement effect of the offset-proof nature of a toner.

[0032] The weight average molecular weight of the above-mentioned resin (B) has the desirable range of 10,000–500,000. Moreover, in resin (B), in order to raise blocking resistance, it is desirable that the glass transition point is 40 degrees C or more.

[0033] The resin constituent for toners of this invention needs to use the above-mentioned resin (A) and resin (B) as main resinous principles, and it is necessary to carry out block copolymerization at least of one side in each resin among the vinyl system monomers which have a glycidyl group in the vinyl system monomer which has an acid radical in resin (A), and resin (B), or beta-methyl glycidyl group. By carrying out block copolymerization, it becomes possible for the reaction of resin (A) and resin (B) to become easy to occur compared with the case of random copolymerization, and to raise conversion more, and the more excellent offset-proof nature is obtained.

[0034] The approach of making two or more sorts of resin react, and compounding a block copolymer as the synthetic approach of the above-mentioned block copolymer, for example, the approach of compounding a block copolymer by using the two-step resolvable-type polymerization initiator which has two or more decomposition temperature, etc. are mentioned, and the synthetic approach using the composite two step resolvable-type polymerization initiator of simple halfbeaks is desirable.

[0035] As the above-mentioned two-step resolvable-type polymerization initiator, 1 and 1-screw (tert-butyl peroxide) cyclohexane, Pori (hexamethylene azobis cyano pentanoic acid ester), tetraethyl CHIURAUMU disulfide, Pori (2, 5-dimethyl hexane – 2 five) – (a cyclohexane – 1, 4-JIPA carboxylate), PORIAZE roil peroxide, Pori 2, the 5-dimethyl – 2, 5-JIPA azelate, etc. are mentioned, for example.

[0036] It considers as the resin constituent for toners by setting to this invention, and mixing or kneading the above-mentioned resin (A) and resin (B). If resin (B) of the compounding ratio of resin (A) and resin (B) decreases, a reaction with resin (A) may be inadequate and the improvement effect of the offset-proof nature of a toner may not

be discovered. Since fixable [ of a toner ] may fall or fixable [ of resin (A) ] and offset-proof nature may be spoiled when resin (B) increases in number, the range of resin (B) of 1 - 50 weight section is desirable to the (Resin A) 100 weight section.

[0037] As an approach of mixing or kneading resin (A) and resin (B) Resin (A) and resin (B) are pulverized. This For example, a ribbon blender, The approach and resin (A) which are mixed with a Henschel mixer etc., and resin (B) A roll mill, After dissolving the approach and resin (A) which carry out melting kneading, cool and are pulverized at the temperature of 100-200 degrees C, and resin (B) in an organic solvent and mixing, using a kneader, an extruder, etc., the approach of distilling off and carrying out pulverization of the solvent etc. is mentioned.

[0038] In the resin constituent for toners of this invention, within limits by which the purpose of this invention may be attained, copolymerization of vinyl acetate, a vinyl chloride, the ethylene, etc. may be carried out into said vinyl system copolymer, and the polymer of these monomers may be blended. Moreover, polyester resin, an epoxy resin, etc. may be mixed and an aliphatic series amide, a bis-aliphatic series amide, metallic soap, paraffin, etc. may be mixed further.

[0039] Furthermore, colors and the pigments which are phthalocyanine systems in addition to this, such as Nigrosine and SUPIRON black (the Hodogaya chemistry company make), may be added as an electrification control agent within limits by which the purpose of this invention may be attained. Moreover, as a release agent, low molecular weight polyethylene, a polypropylene wax, etc. may be added, and in order to raise a fluidity, a hydrophobic silica etc. may be added. In addition, as a coloring agent, carbon black, chrome yellow, the aniline blue, etc. are used, for example.

[0040] The toner of this invention according to claim 2 is characterized by using the above-mentioned resin constituent for toners, and carriers, such as iron powder and a glass bead, are mixed by the impalpable powder which coloring agents, such as carbon black mentioned above in the above-mentioned resin constituent for toners, and other additives come to contain, and it is constituted.

[0041] In order to manufacture a toner using the resin constituent for toners of this invention It responds to the pulverizing object of the above-mentioned resin (A) and resin (B) at a coloring agent and other need, such as carbon black. Conventionally a well-known toner additive It mixes with a ribbon blender, a Henschel mixer, etc., or coloring agents, such as carbon black, are mixed, using a roll mill, a kneader, an extruder, etc., at the temperature of 100-200 degrees C, to resin (A) and resin (B), melting kneading is carried out, it cools, and this is pulverized to them.

[0042] The toner which has the physical properties which it is possible to adjust the reaction degree of resin (A) and resin (B) easily, and were doubled with the purpose by modification of the class of kneading temperature, mixing time, and kneading screw etc. is obtained in the case of the above-mentioned melting kneading.

[0043]

[Function] For the resin constituent for toners of this invention, it sets to molecular weight distribution and the maximal value is  $3 \times 10^3$  to  $5 \times 10^4$ . The maximal value is [ the low-molecular-weight polymer component in the range, and ]  $3 \times 10^5$  to  $5 \times 10^6$ . Since the resin (A) which is the vinyl system polymer which contains the amount polymer component of giant molecules in the range at least is contained, good offset-proof nature, fixable, and blocking resistance are acquired like the conventional toner.

[0044] Moreover, the acid number of the above-mentioned amount polymer of macromolecules is 10 KOHmg/g. Although guessed because are above, the cohesive force by the acid radical became strong, the cohesive force worked under ordinary temperature and condensation has dissociated with heat under an elevated temperature, under ordinary temperature, a glass transition point is high, under an elevated temperature, low softening temperature is formed and blocking resistance and fixable balance will become very good.

[0045] Furthermore, the effect of the cohesive force by the acid radical can be strongly used to the direction of the amount polymer of macromolecules, and the amount polymer of macromolecules with which viscosity had originally checked fixable highly can be made to contribute to fixable by making the acid number of the above-mentioned amount polymer of macromolecules larger than the acid number of a low-molecular-weight polymer.

[0046] Furthermore, in this invention, the resin (B) which is the copolymer of the vinyl system monomer and the other vinyl system monomers which have a glycidyl group or beta-methyl glycidyl group as a constituent is contained, and the glycidyl group of this resin (B) or beta-methyl glycidyl group causes crosslinking reaction at the time of the acid radical of the above-mentioned resin (A), and heating.

[0047] Moreover, since block copolymerization at least of one side of the vinyl system monomers which have the vinyl system monomer and glycidyl group, or beta-methyl glycidyl group which has an acid radical is carried out in resin, it becomes possible for crosslinking reaction to tend to occur easily and to advance conversion highly more, and the more excellent offset-proof nature can be obtained.

[0048] So, adjustment of the degree of the crosslinking reaction is attained in the manufacture process of a toner, the toner physical properties doubled with the purpose of a toner can be operated, it excels in blocking resistance and offset-proof nature compared with the conventional toner, and the toner which has a large fixing temperature requirement is obtained.

[0049]

[Example] By giving the un-limiting-example and the example of a comparison of this invention hereafter explains this invention to a detail further. In addition, indicating it as the "section" means the "weight section."

[0050] the molecular weight maximal value obtained by carrying out the polymerization of the example of manufacture 1 styrene 65 section of resin (A), the acrylic-acid n-butyl 23 section, and the methacrylic-acid 12 section — 850,000 and the acid number — 75 KOHmg/g it is — the polymer 30 section and the toluene 100 section

were supplied in the flask, and it dissolved. Agitating, after nitrogen gas permuted the inside of this flask, and reflux of toluene had broken out, the mixed solution of the styrene 70 section, the methyl-methacrylate 10 section, the acrylic-acid n-butyl 20 section, and the benzoyl peroxide (polymerization initiator) 5 section was dropped over 3 hours, and solution polymerization was performed.

[0051] Aging was performed after dropping termination for 3 hours, agitating under reflux of toluene. Then, raising the temperature in a flask gradually to 180 degrees C, desolvantization of the toluene was carried out to the bottom of reduced pressure, and resin was obtained. Resin (A-1) was manufactured by cooling and grinding this resin. The weight average molecular weight of the maximal value of the molecular weight distribution which measured the obtained resin (A-1) with gel permeation chromatography (GPC) was 150,000 in 10,000 and 850,000, and the glass transition point was 62.3 degrees C. Moreover, it was 0 KOHmg/g, when the polymerization only of the low-molecular-weight polymer was carried out and the acid number was measured separately.

[0052] In addition, the Measuring conditions of GPC are 2 and KF-802.5 (all are the products made from Shodex) about amount:100microl of a column temperature:40 degree-C, solvent:tetrahydrofuran, and rate-of-flow:1mm a part for /, sample concentration:0.2%, and a sample, and column:KF-80M, and a glass transition point expresses the point of inflection of the peak by the differential thermobalance (DSC).

[0053] Moreover, as a measuring method of the acid number, 2.0g of samples was weighed precisely and it dissolved by methyl-ethyl-ketone 30ml, and it was titrated with 1/50-N potassium hydroxide / isopropyl alcohol solution (KOH/IPA solution), having used 1% phenolphthalein solution as the indicator, and the obtained solution was computed in the following formulas.

[0054] <<acid-number formula>>

acid-number (KOHmg/g) = [(1/50) x F x 56.11 x (A-B)] / MF: 1/50N potency A: of a KOH/IPA solution — amount of KOH/IPA solutions B: which titration of a solution took — amount of KOH/IPA solutions M:sample weight [0055] which titration of a blank test (only methyl ethyl ketone) took The example of manufacture 2 styrene 74 section of resin (A), the methyl-methacrylate 10 section, The molecular weight maximal value obtained by carrying out the polymerization of the 2-ethylhexyl acrylate 15 section and the acrylic-acid 1 section is 25,000, and the acid number is 4 KOHmg/g. The low-molecular-weight polymer 100 section, The molecular weight maximal value obtained by carrying out block polymerization to the styrene 62 section, the methyl-methacrylate 20 section, and the 2-ethylhexyl acrylate 15 section the acrylic-acid 3 section 410,000, The acid number is 14 KOHmg/g. The amount polymer of macromolecules 60 section, the zinc-oxide 0.5 section, and the toluene 200 section were supplied in the flask, and it dissolved.

[0056] After nitrogen gas permuted the inside of this flask, it heated till the boiling point of toluene. Raising [ after reflux of toluene had broken out, agitated for 3 hours, and ] the temperature in a flask gradually to 180 degrees C after that, desolvantization of the toluene was carried out to the bottom of reduced pressure, and resin was obtained. Resin (A-2) was manufactured by cooling and grinding the obtained resin.

[0057] The weight average molecular weight of the maximal value of the molecular weight distribution measured by GPC using resin (A-2) was 210,000 in 25,000 and 410,000, and glass transition points were 65.8 degrees C and 103.7 degrees C. It was checked that the acrylic-acid part is carrying out block copolymerization from both the glass transition point (65.8 degrees C) of a styrene-(meta) acrylic ester copolymer and the glass transition point (103.7 degrees C) of an acrylic acid having appeared.

[0058] the molecular weight maximal value obtained by carrying out the block polymerization of the acrylic-acid 15 section to the example of manufacture 3 styrene 55 section of resin (A), and the acrylic-acid n-butyl 30 section — 2 million and the acid number — 96 KOHmg/g it is — the polymer 15 section and the toluene 100 section were supplied in the flask, and it dissolved. After nitrogen gas permuted the inside of this flask, it heated till the boiling point of toluene. Agitating, after reflux of toluene had broken out, the mixed solution of the styrene 85 section, the acrylic-acid n-butyl 15 section, and the benzoyl peroxide (polymerization initiator) 10 section was dropped over 3 hours, and solution polymerization was performed.

[0059] It riped after dropping termination for 3 hours, agitating under reflux of toluene. Then, raising the temperature in a flask gradually to 180 degrees C, desolvantization of the toluene was carried out to the bottom of reduced pressure, and resin was obtained. Resin (A-3) was manufactured by cooling and grinding the obtained resin.

[0060] The weight average molecular weight of the maximal value of the molecular weight distribution measured by GPC using resin (A-3) was 150,000 in 4,000 and 2 million, and glass transition points were 59.1 degrees C and 98.7 degrees C. It was checked that the acrylic-acid part is carrying out block copolymerization from both the glass transition point (59.1 degrees C) of a styrene-acrylic ester copolymer and the glass transition point (98.7 degrees C) of an acrylic acid having appeared. Moreover, it was 0 KOHmg/g, when the polymerization only of the low-molecular-weight polymer was carried out and the acid number was measured separately.

[0061] The resin (A-1) obtained above — resin (A-3) were shown in Table 1.

[0062]

[Table 1]

	分子量分布における極大値		酸価 (KOHmg/g)	
	低分子量重合体成分	高分子量重合体成分	低分子量重合体成分	高分子量重合体成分
A-1	1万	85万	0	75
A-2	2.5万	41万	4	14
A-3	4000	200万	0	96

[0063] The mixed solution of the styrene 52 section, acrylic-acid n-butyl 8 section and 1, and 1-screw (tert-butyl peroxide) cyclohexane (two-step resolvable-type polymerization initiator) 2.5 section was dropped over 2 hours, agitating toluene in the condition of having kept at 90 degrees C, after it supplied the example of manufacture 1 toluene 100 section of resin (B) in the flask and nitrogen gas permuted the inside of this flask. Then, the temperature in a system was raised to the reflux temperature of toluene, the glycidyl methacrylate 40 section was dropped over 1 hour, and two-step solution polymerization was performed.

[0064] Aging was performed after dropping termination for 3 hours, agitating under reflux of toluene. Then, raising the temperature in a flask gradually to 180 degrees C, desolvatization of the toluene was carried out to the bottom of reduced pressure, and resin was obtained. Resin (B-1) was manufactured by cooling and grinding this resin.

[0065] The weight average molecular weight of the maximal value of the molecular weight distribution measured by GPC using resin (B-1) was 28,000 in 21,000, and glass transition points were 42.3 degrees C and 55.3 degrees C. It was checked that the glycidyl methacrylate part is carrying out block copolymerization from both the glass transition point (55.3 degrees C) of a styrene-acrylic-acid n-butyl copolymer and the glass transition point (42.3 degrees C) of glycidyl methacrylate having appeared.

[0066] the molecular weight maximal value obtained by carrying out the polymerization of the example of manufacture 2 styrene 60 section of resin (B), the methyl-methacrylate 15 section, and the acrylic-acid n-butyl 25 section — 600,000 it is — the polymer 10 section and the toluene 100 section were supplied in the flask, and it dissolved. After nitrogen gas permuted the inside of this flask, it heated till the boiling point of toluene. Agitating, after reflux of toluene had broken out, the mixed solution of the styrene 40 section, the metaglycidyl acrylate 60 section, and the benzoyl peroxide (polymerization initiator) 5 section was dropped over 3 hours, and solution polymerization was performed.

[0067] It riped after dropping termination for 3 hours, agitating under reflux of toluene. Then, raising the temperature in a flask gradually to 180 degrees C, desolvatization of the toluene was carried out to the bottom of reduced pressure, and resin was obtained. Resin (B-2) was manufactured by cooling and grinding this resin.

[0068] The weight average molecular weight of the maximal value of the molecular weight distribution measured by GPC using resin (B-2) was 140,000 in 9,000 and 600,000, and the glass transition point was 52.2 degrees C.

[0069] The mixed solution of the styrene 77 section, the acrylic-acid n-butyl 15 section, and the PORIAZE roil peroxide (two-step resolvable-type polymerization initiator) 3.5 section was dropped over 2 hours, agitating, after it supplied the example of manufacture 3 toluene 100 section of resin (B) in the flask, and nitrogen gas permuted the inside of this flask, and reflux of toluene had broken out. Then, the temperature in a system was raised to the reflux temperature of toluene, the glycidyl methacrylate 8 section was dropped over 1 hour, and two-step solution polymerization was performed.

[0070] Aging was performed after dropping termination for 3 hours, agitating under reflux of toluene. Then, raising the temperature in a flask gradually to 180 degrees C, desolvatization of the toluene was carried out to the bottom of reduced pressure, and resin was obtained. Resin (B-3) was manufactured by cooling and grinding this resin.

[0071] The weight average molecular weight of the maximal value of the molecular weight distribution measured by GPC using resin (B-3) was 17,000 in 12,000, and glass transition points were 41.7 degrees C and 54.1 degrees C. It was checked that the glycidyl methacrylate part is carrying out block copolymerization from both the glass transition point (54.1 degrees C) of a styrene-acrylic-acid n-butyl copolymer and the glass transition point (41.7 degrees C) of glycidyl methacrylate having appeared.

[0072] The example 1 resin (A-1) 75 section, the resin (B-1) 25 section, and the carbon black (Mitsubishi Chemical make: MA-100) 4 section were added, roll kneading was carried out for 10 minutes at 170 degrees C, after cooling, coarse grinding was carried out, it pulverized with the jet mill further, and the toner with the mean particle diameter of 13-15 micrometers was produced. After taking this toner 10g into the 100ml sample bottle and leaving it in a 50-degree C thermostat for 16 hours, the existence of the fusion of a particle estimated blocking resistance. Consequently, blocking resistance was good.

[0073] The reconstruction machine of an electrophotography copying machine (U-Bix2500: Konica Corp. make) was equipped with the impalpable powder developer using this toner, and the fixing temperature requirement was measured. The fixing temperature requirement changed the laying temperature of the heating roller for fixing, and showed it with the laying temperature established good [ without generating offset ]. Consequently, fixing good in a large temperature requirement was possible for the fixing temperature requirement at 160-235 degrees C.

[0074] It evaluated by creating a toner and an impalpable powder developer like an example 1 except having used the example 2 resin (A-2) 95 section and the resin (B-2) 5 section. Consequently, blocking resistance was good and fixing good in a large temperature requirement was possible for the fixing temperature requirement at 160-235 degrees C.

[0075] It evaluated by creating a toner and an impalpable powder developer like an example 1 except having used the example 3 resin (A-3) 60 section and the resin (B-3) 40 section. Consequently, blocking resistance was good and fixing good in a large temperature requirement was possible for the fixing temperature requirement at 160–235 degrees C.

[0076] It evaluated by creating a toner and an impalpable powder developer like an example 1 except having changed example 4 roll kneading conditions in 20 minutes at 180 degrees C. Consequently, blocking resistance was good and fixing good in a large temperature requirement was possible for the fixing temperature requirement at 170–240 degrees C.

[0077] It evaluated by creating a toner and an impalpable powder developer like an example 1 except having used only the example of comparison 1 resin (A-1) 100 section. Consequently, although blocking resistance was good like the example 1, the fixing temperature requirement was as narrow as 160–220 degrees C, and compared with the example 1, elevated-temperature offset nature was weak and was not able to obtain a large fixing temperature requirement.

[0078] It evaluated by creating a toner and an impalpable powder developer like an example 1 except having used only the example of comparison 2 resin (B-2) 100 section. Consequently, although blocking resistance was good like the example 2, the fixing temperature requirement was as narrow as 150–190 degrees C and fixing initiation temperature was low compared with the example 2, elevated-temperature offset nature was weak and was not able to obtain a large fixing temperature requirement.

[0079] It evaluated by creating a toner and an impalpable powder developer like an example 2 except having changed the block copolymer of an acrylic acid into the random copolymer in example of comparison 3 resin (A-2). Consequently, blocking resistance was good like the example 2, and compared with the example 2 of what has comparatively as good a fixing temperature requirement as 160–230 degrees C, elevated-temperature offset nature was weak and was not able to obtain a large fixing temperature requirement.

[0080] The evaluation result of the above-mentioned example and the example of a comparison is shown in Table 2.

[0081]

[Table 2]

	定着温度範囲 (°C)	耐ブロッキング性
実施例	1 6 0～2 3 5°C	良 好
	1 6 0～2 3 5°C	良 好
	1 6 0～2 3 5°C	良 好
	1 7 0～2 4 0°C	良 好
比較例	1 6 0～2 2 0°C	良 好
	1 5 0～1 9 0°C	良 好
	1 6 0～2 3 0°C	良 好

[0082]

[Effect of the Invention] As above-mentioned, the resin constituent for toners and toner of this invention consist of a low-molecular-weight polymer component and an amount polymer component of macromolecules, and fixing in a large fixing temperature requirement is possible for them. Moreover, the acid number of a high molecular-weight object is 10 KOHmg/g. By considering as the above, it became possible by blocking resistance's and fixable balance's becoming good, and the acid number of the amount polymer of giant molecules being higher than the acid number of a low-molecular-weight polymer, and carrying out it further, to make a fixing temperature requirement large further.

[0083] Furthermore, since at least one side of the vinyl system monomers containing the vinyl system monomer and glycidyl group, or beta-methyl glycidyl group containing the acid radical in resin (A) is carrying out block copolymerization in resin, the crosslinking reaction of resin (A) and resin (B) tends to occur, the high molecular weight region of molecular weight distribution becomes large, and, thereby, offset-proof nature becomes good.

[0084] Moreover, it can consider as the toner physical properties which became as controllable [ reactivity ] as resin (A) and resin (B) by adjustment of the kneading conditions of toner-izing, and were doubled with the purpose. Therefore, the resin constituent for toners and toner of this invention may be used suitable for the electrophotography copying machine of a heating roller fixing method from a low speed to a high speed.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-244295

(43)公開日 平成9年(1997)9月19日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 G 9/087

識別記号

府内整理番号

F I  
G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平8-47237

(22)出願日 平成8年(1996)3月5日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 奥戸 正純

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業  
株式会社内

(72)発明者 竹原 寛明

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(54)【発明の名称】トナー用樹脂組成物及びトナー

(57)【要約】

【課題】定着温度範囲が広く、耐オフセット性、耐ブロッキング性に優れた加熱ローラー定着用トナーを得るためのトナー用樹脂組成物及びこれを用いたトナーを提供すること。

【解決手段】分子量分布における極大値が $3 \times 10^3$ ～ $5 \times 10^4$ の範囲にある低分子量重合体成分と、分子量分布における極大値が $3 \times 10^5$ ～ $5 \times 10^6$ の範囲にある高分子量重合体成分とを含み、該高分子量重合体成分の酸価が $10 \text{ KOH mg/g}$ 以上であり、且つ、高分子量重合体成分の酸価が低分子量重合体成分の酸価よりも大きいビニル系共重合体からなる樹脂(A)と、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体と該ビニル系単量体以外のビニル系単量体との共重合体からなる樹脂(B)とを主要樹脂成分とし、上記樹脂(A)には酸基を有するビニル系単量体が共重合しており、該酸基を有するビニル系単量体及び上記グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体のうちの少なくとも一方が樹脂中でブロック共重合している。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量分布における極大値が $3 \times 10^3$ ～ $5 \times 10^4$ の範囲にある低分子量重合体成分と、分子量分布における極大値が $3 \times 10^5$ ～ $5 \times 10^6$ の範囲にある高分子量重合体成分とを含み、該高分子量重合体成分の酸価が $10 \text{ KOH mg/g}$ 以上であり、且つ、高分子量重合体成分の酸価が低分子量重合体成分の酸価よりも大きいビニル系共重合体からなる樹脂(A)と、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体と該ビニル系単量体以外のビニル系単量体との共重合体からなる樹脂(B)とを主要樹脂成分とし、上記樹脂(A)には酸基を有するビニル系単量体が共重合しており、該酸基を有するビニル系単量体及び上記グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体のうちの少なくとも一方が樹脂中でブロック共重合していることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のトナー用樹脂組成物を主成分として含有していることを特徴とするトナー。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真等に使用されるトナー用樹脂組成物に関するものであり、詳しくは、静電荷像を現像する方式の内のいわゆる乾式現像方式に使用されるトナー用樹脂組成物及びそれを用いたトナーに関するものである。

### 【0002】

【従来の技術】 電子写真等において、静電荷像を現像する方式として乾式現像方式が多用されている。この乾式現像方式では、樹脂にカーボンブラック等の着色剤を分散させたトナーと呼ばれる摩擦帶電性の微粉末現像剤が用いられる。

【0003】 通常、摩擦によって帶電したトナーは、電気的引力により感光体上の静電潜像に付着してトナー像が形成され、次いでこのトナー像が用紙上に転写され、トナーに対して離型性を有する加熱ローラーで定着される。

【0004】 この様なトナーには、耐オフセット性(加熱ローラーにトナーが付着しないこと)、定着性(トナーが用紙に強固に付着すること)、耐ブロッキング性(トナー粒子が凝集しないこと)等の諸性能が要求される。特に、広い定着温度範囲を持ち、耐オフセット性に優れたトナーが要求される。

【0005】 この要求に応じるものとして、特開平3-118552号公報には、カルボキシル基を含有するスチレン-アクリル系共重合体に多価金属化合物を反応させた樹脂にグリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を含有する樹脂を混合し、加熱時に架橋反応を起こさせて良好な耐ブロッキング性、耐オフセット性、定着特性を得ることが提案されているが、加熱時に架橋反応するものは低分子量部分とグリシジル基含有樹脂であり、広い定

着温度範囲を得ることはできるものの、十分な耐オフセット性が得られない場合や定着性を悪くする場合があった。

【0006】 また、特開平7-191496号公報には、高分子量部分にカルボン酸成分を含有させることができ提案されているが、帶電特性は良くなるものの、より広い定着温度範囲、更には良好な耐オフセット性を得ることは困難であった。

### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上述した先行技術の種々の欠点を解消し、定着温度範囲が広く、耐オフセット性、耐ブロッキング性に優れた加熱ローラー一定着用トナーを得るためのトナー用樹脂組成物及びこれを用いたトナーを提供することにある。

### 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上述した課題を達成するためになされたものであり、請求項1記載の発明は、分子量分布における極大値が $3 \times 10^3$ ～ $5 \times 10^4$ の範囲にある低分子量重合体成分と、分子量分布における極大値が $3 \times 10^5$ ～ $5 \times 10^6$ の範囲にある高分子量重合体成分とを含み、上記高分子量重合体成分の酸価が $10 \text{ KOH mg/g}$ 以上であり、且つ、高分子量重合体成分の酸価が低分子量重合体成分の酸価よりも大きいビニル系共重合体からなる樹脂(A)と、グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体と該ビニル系単量体以外のビニル系単量体との共重合体からなる樹脂(B)とを主要樹脂成分とし、上記樹脂(A)には酸基を有するビニル系単量体及び上記グリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基を有するビニル系単量体のうちの少なくとも一方が樹脂中でブロック共重合していることを特徴とするトナー用樹脂組成物である。

【0009】 また、請求項2記載の発明は、上記請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物を主成分として含有していることを特徴とするトナーである。

【0010】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明において樹脂(A)に用いられるビニル系共重合体としては、例えば、スチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、等を構成単位とすることが好ましい。

【0011】 上記スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -エチルスチレン、 $2,4$ -ジメチルスチレン、 $p$ -n-ブチルスチレン、 $p$ -ter-ブチルスチレン、 $p$ -n-ヘキシルスチレン、 $p$ -n-オクチルスチレン、 $p$ -n-ノニルスチレン、 $p$ -n-デシルスチレン、 $p$ -n-ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレン、 $p$ -クロロスチレン、 $3,4$ -ジクロロスチレン、等が挙げられ、中でもスチレンが最も好ましい。

【0012】 上記(メタ)アクリル酸エステル系単量体

としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル等のアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステルの他、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、ビスグリシジルメタクリレート、ポリエチレンジコールジメタクリレート、メタクリロキシエチルホスフェート、等を挙げることができ、中でもメタクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル及びアクリル酸2-エチルヘキシル等が好ましく用いられる。

【0013】本発明におけるビニル系共重合体は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定された分子量分布において、低分子量重合体成分の分子量分布の極大値が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ の範囲にあり、高分子量重合体成分の分子量分布の極大値が $3 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ の範囲にあることが必要とされる。

【0014】上記低分子量重合体成分の分子量分布の極大値が、上記範囲より小さいとトナーの耐ブロッキング性が低下することができ、上記範囲より大きいとトナーの定着性が低下することができる。

【0015】また、上記高分子量重合体成分の分子量分布の極大値が、上記範囲より小さいとトナーの耐オフセット性が低下するおそれがあり、上記範囲より大きいとトナーの定着性が低下することができる。

【0016】低分子量重合体成分と高分子量重合体成分とを含む上記ビニル系共重合体では、高分子量重合体成分の含有量がビニル系共重合体中10重量%よりも少ない場合には、耐オフセット性の低下を生じる場合がある。従って、好ましくは、ビニル系共重合体中の高分子量重合体成分の含有量は、10重量%以上とされ、より好ましくは20重量%以上とされる。

【0017】更に、上記ビニル系共重合体中の高分子量重合体成分の含有量が50重量%より高い場合には、十分な定着性を得ることができないことがあるため、好ましくは、高分子量重合体成分の含有量は50重量%以下とされる。

【0018】また、上記ビニル系共重合体は、トナーの耐ブロッキング性を高めるためには、そのガラス転移点が50℃以上であることが望ましい。

【0019】上記ビニル系共重合体における高分子量重合体成分の酸価は、10KOHmg/g以上であること

が必要である。高分子量重合体成分の酸価が小さくなると、ビニル系共重合体中に含有されている酸成分の凝集力が弱くなつて十分な定着性及び耐ブロッキング性が得られない場合がある。また、酸価において上限の数値は限定されるものではないが、酸成分による凝集力が強過ぎて粘度が高くなつたり、溶剤溶解性が極度に悪化する場合もあるため、150KOHmg/g以下が好ましく用いられる。

【0020】本発明における樹脂(A)に使用されるビニル系共重合体において、高分子量重合体成分の酸価は、低分子量重合体成分の酸価よりも大きくされる必要がある。低分子量重合体成分の酸価が高分子量重合体成分の酸価以上であると、高分子量重合体成分の酸価が10KOHmg/g以上であり、且つ、低分子量重合体成分の酸価がそれよりも大きくなることにより、ビニル系共重合体全体としての酸価が非常に高くなつて耐ブロッキング性が低下したり、低分子量重合体成分及び高分子量重合体成分ともに酸成分による凝集力が強くなつて定着性が低下することがある。

【0021】なお、高分子量重合体の酸価を高くすることにより、樹脂(B)中のグリシジル基又は $\beta$ -メチルグリシジル基との架橋反応が優先的に起こり、より優れた耐オフセット性を得ることが可能となる。

【0022】本発明における樹脂(A)には、該樹脂(A)の酸価を上げるために、酸基を有するビニル系単量体が含有される。該酸基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、ホウ酸基等が挙げられ、中でも、酸の強度及び共重合の容易性からカルボン酸基が好ましく用いられる。

【0023】カルボン酸基を有するビニル系単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸等の(メタ)アクリル酸及びその $\alpha$ 又は $\beta$ -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸；コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、フタル酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル等の不飽和ジカルボン酸モノエステル誘導体等が挙げられ、これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステルが好ましく用いられる。

【0024】上記樹脂(A)におけるビニル系共重合体の製造方法としては、例えば、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊重合等が利用される。低分子量重合体成分と高分子量重合体成分は、熱溶融ブレンドされてもかまわぬが、より均一に分散させるためには、溶剤中に分散された上で脱溶剤されるのが好ましく、より好ましくは、高分子量重合体成分の存在下で低分子量重合体成分を重合させる方法が挙げられる。なお、樹脂(A)の重

量平均分子量は、50,000~500,000の範囲が好ましい。

【0025】また、本発明においては、必要に応じて樹脂(A)中の酸基と反応する多価金属化合物が含有されてもよく、該多価金属化合物中の金属としては、例えば、Cu、Ag、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Al、Ti、Ge、Sn、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni、等が挙げられる。これらの中でも、アルカリ土類金属及び亜鉛族金属が好ましく、特に、Mg及びZnが好ましい。

【0026】上記多価金属化合物としては、例えば、フッ化物、塩化物、塩素酸塩、臭化物、ヨウ化物、酸化物、水酸化物、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、セレン化物、テルル化物、窒化物、硝酸塩、リン化物、ホスフィン酸塩、リン酸塩、炭酸塩、オルトケイ酸塩、酢酸塩、ショウ酸塩、メチル化物、エチル化物、等の低級アルキル金属化合物、などが挙げられる。これらの中でも、酢酸塩及び酸化物が好ましい。

【0027】上記多価金属化合物は、酸基を有するビニル系単量体1モルに対し0.1~1モル含有されるのが好ましい。また、反応温度は、一般に100~200℃が好ましい。

【0028】上記ビニル系共重合体に上記多価金属化合物を反応させる方法としては、例えば、ビニル系共重合体を溶液重合させた後、必要に応じて有機溶剤中に分散させた多価金属化合物を系内に投入し、適当な温度で反応を行う方法、ビニル系共重合体の重合反応を開始する前に多価金属化合物を有機溶剤と共に系内に分散させておく方法、ビニル系共重合体を溶液重合させた後溶剤を留去して得られたものに多価金属化合物を混合し、ローラルミル、ニーダー、押出し機を用いて適当な温度で溶融混練する方法、等が挙げられる。

【0029】本発明において、樹脂(B)に用いられるグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体としては、例えば、アクリル酸グリシジル、アクリル酸β-メチルグリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸β-メチルグリシジル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0030】また、上記グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体と共に重合させる、該ビニル系単量体以外のビニル系単量体としては、例えば、前記樹脂(A)に用いられるスチレン系単量体、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル系単量体、その他酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、プロピレン等が挙げられる。これ等の中でも、スチレン系単量体とアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単量体との両方が用いられるのが好ましい。

【0031】樹脂(B)において、グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体と該ビニル系単量体以外のビニル系単量体との共重合体の合成法

としては、例えば、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊状重合等が利用できる。この場合、グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分の含有率が少なくとも5重量%以上となるように共重合されるのが好ましい。グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体成分の含有率が5重量%よりも少なくなると、樹脂(A)との反応が不十分となって、トナーの耐オフセット性の改善効果が発現し難くなることがある。

【0032】上記樹脂(B)の重量平均分子量は、10,000~500,000の範囲が好ましい。また、樹脂(B)において、耐ブロッキング性を高めるためには、そのガラス転移点が40℃以上であることが好ましい。

【0033】本発明のトナー用樹脂組成物は、上記樹脂(A)と樹脂(B)とを主要樹脂成分とし、樹脂(A)中の酸基を有するビニル系単量体及び樹脂(B)中のグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体のうち少なくとも一方はそれぞれの樹脂中でブロック共重合している必要がある。ブロック共重合することにより、ランダム共重合の場合と比べて樹脂(A)と樹脂(B)との反応が起こり易くなり、反応率をより高めることが可能となって、より優れた耐オフセット性が得られる。

【0034】上記ブロック共重合体の合成方法としては、例えば、2種以上の樹脂を反応させてブロック共重合体を合成する方法、分解温度を2つ以上有する2段階分解型重合開始剤を用いることによりブロック共重合体を合成する方法等が挙げられ、合成の簡便さより2段階分解型重合開始剤を用いる合成方法が好ましい。

【0035】上記2段階分解型重合開始剤としては、例えば、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、ポリ(ヘキサメチレンゾビスシアノペンタン酸エステル)、テトラエチルチウラウムジスルフィド、ポリ(2,5-ジメチルヘキサン-2,5)-(シクロヘキサン-1,4-ジカルボキシレート)、ポリアゼロイルパーオキサイド、ポリ2,5-ジメチル-2,5-ジバーアゼレート等が挙げられる。

【0036】本発明においては、上記樹脂(A)と樹脂(B)とを混合又は混練することにより、トナー用樹脂組成物とされる。樹脂(A)と樹脂(B)との配合比は、樹脂(B)が少なくなると樹脂(A)との反応が不十分でトナーの耐オフセット性の改善効果が発現しないことがあります、樹脂(B)が多くなるとトナーの定着性が低下したり、樹脂(A)の定着性や耐オフセット性が損なわれることがあるため樹脂(A)100重量部に対し樹脂(B)が1~50重量部の範囲が好ましい。

【0037】樹脂(A)と樹脂(B)とを混合又は混練する方法としては、例えば、樹脂(A)と樹脂(B)とを微粉碎し、これをリボンプレンダー、ヘンセルミキサ

一等で混合する方法、樹脂（A）と樹脂（B）とをロールミル、ニーダー、押出し機等を用いて、例えば100～200℃の温度で溶融混練し、冷却して微粉碎する方法、樹脂（A）と樹脂（B）とを有機溶剤に溶解して混合した後、溶剤を留去して微粉化する方法、等が挙げられる。

【0038】本発明のトナー用樹脂組成物においては、本発明の目的が達成され得る範囲内で、酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、等が前記ビニル系共重合体中に共重合されていてもよく、これらの単量体の重合体がブレンドされていてもよい。また、ポリエステル樹脂やエポキシ樹脂等が混合されていてもよく、更に、脂肪族アミド、ビス脂肪族アミド、金属石鹼、パラフィン等が混合されていてもよい。

【0039】更に、本発明の目的が達成され得る範囲内で、帶電制御剤として、例えば、ニグロシン、スピロンブラック（保土谷化学社製）等の染料やその他フタロシアニン系の顔料が添加されてもよい。また、離型剤として、例えば、低分子量ポリエチレンやポリプロピレンワックス等が添加されてもよいし、流動性を高めるために疎水性シリカ等が添加されてもよい。なお、着色剤としては、例えば、カーボンブラック、クロムイエロー、アニリンブルー等が用いられる。

【0040】本発明の請求項2記載のトナーは、上記トナー用樹脂組成物が用いられたことを特徴とし、上記トナー用樹脂組成物に、前述したカーボンブラック等の着色剤やその他の添加剤が含有されてなる微粉末に、鉄粉やガラスビーズ等のキャリアーが混合されて構成される。

【0041】本発明のトナー用樹脂組成物を用いて、トナーを製造するには、上記樹脂（A）と樹脂（B）との微粉碎物に、カーボンブラック等の着色剤その他必要に応じて從来公知のトナー添加剤を、リボンブレンダー、ヘンセルミキサー等で混合するか、或いは樹脂（A）と樹脂（B）とに、カーボンブラック等の着色剤を混合し、これをロールミル、ニーダー、押出し機等を用いて、例えば100～200℃の温度で溶融混練し、冷却して微粉碎する。

【0042】上記溶融混練の際、混練温度、混練時間、混練スクリューの種類等の変更により、樹脂（A）と樹脂（B）との反応度合を容易に調整することが可能であり、目的に合わせた物性を有するトナーが得られる。

#### 【0043】

【作用】本発明のトナー用樹脂組成物は、分子量分布において、極大値が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ の範囲にある低分子量重合体成分と、極大値が $3 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ の範囲にある高分子量重合体成分とを少なくとも含有するビニル系重合体である樹脂（A）を含有しているので、從来のトナーと同様に良好な耐オフセット性、定着性及び耐ブロッキング性が得られる。

【0044】また、上記高分子量重合体の酸価が10KOHmg/g以上であり、酸基による凝集力が強くなり、常温下ではその凝集力が働き、高温下では熱により凝集が解離している為と推測されるが、常温下ではガラス転移点が高く、高温下では低軟化点化し、耐ブロッキング性と定着性のバランスが非常に良好なものとなる。

【0045】更に、上記高分子量重合体の酸価を低分子量重合体の酸価よりも大きくすることにより、酸基による凝集力の影響を高分子量重合体の方に強く働き、本来粘度が高く定着性を阻害していた高分子量重合体を定着性に寄与させることができる。

【0046】更に、本発明においては、構成成分として、グリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体とその他のビニル系単量体との共重合体である樹脂（B）を含有しており、この樹脂（B）のグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基は、上記樹脂（A）の酸基と加熱時に架橋反応を起こす。

【0047】また、酸基を有するビニル系単量体及びグリシジル基又はβ-メチルグリシジル基を有するビニル系単量体のうちの少なくとも一方は樹脂中でブロック共重合しているため、架橋反応が容易に起こり易く、また、より反応率を高く進めることができとなり、より優れた耐オフセット性を得ることができる。

【0048】それゆえ、トナーの製造過程でその架橋反応の度合の調整が可能となり、トナーの目的に合わせたトナー物性を操作することができ、従来のトナーに比べて耐ブロッキング性及び耐オフセット性に優れ、広い定着温度範囲を有するトナーが得られる。

#### 【0049】

【実施例】以下、本発明の非限定的な実施例及び比較例を挙げることにより、本発明を更に詳細に説明する。なお、「部」と示すのは、「重量部」を意味する。

#### 【0050】樹脂（A）の製造例1

スチレン65部、アクリル酸n-ブチル23部、メタクリル酸12部を重合して得られた分子量極大値が85万、酸価が75KOHmg/gである重合体30部とトルエン100部とをフラスコ内に投入して溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン70部、メタクリル酸メチル10部、アクリル酸n-ブチル20部及びベンゾイルペーオキサイド（重合開始剤）5部の混合溶液を3時間かけて滴下して溶液重合を行った。

【0051】滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成を行った。その後、フラスコ内の温度を180℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂（A-1）を製造した。得られた樹脂（A-1）をゲルバーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定した分子量分布の極大値は、1万と85万で重量平均分子量は15万であり、ガラス転移点

は、62.3℃であった。また、別途、低分子量重合体のみを重合し、その酸価を測定したところ、0KOHmg/gであった。

【0052】なお、GPCの測定条件は、カラム温度：40℃、溶媒：テトラヒドロフラン、流速：1mm/分、試料濃度：0.2%、試料の量：100μl、カラム：KF-80Mを2本及びKF-802.5（いずれもShodex社製）であり、ガラス転移点は、示差熱天秤(DSC)によるピークの変曲点を表す。

【0053】また、酸価の測定方法としては、試料2.0gを精秤してメチルエチルケトン30mlにより溶解し、得られた溶液を1%フェノールフタレイン溶液を指示薬として、1/50N水酸化カリウム/イソプロピルアルコール溶液(KOH/IPA溶液)で滴定を行い、以下の計算式にて算出した。

#### 【0054】《酸価計算式》

$$\text{酸価}(\text{KOHmg/g}) = \{ (1/50) \times F \times 56.11 \times (A-B) \} / M$$

F: 1/50N KOH/IPA溶液の力価

A: 溶液の滴定に要したKOH/IPA溶液量

B: 空試験(メチルエチルケトンのみ)の滴定に要したKOH/IPA溶液量

M: 試料重量

#### 【0055】樹脂(A)の製造例2

ステレン74部、メタクリル酸メチル10部、アクリル酸2-エチルヘキシル15部、アクリル酸1部を重合して得られた分子量極大値が25,000、酸価が4KOHmg/gの低分子量重合体100部と、ステレン62部、メタクリル酸メチル20部、アクリル酸2-エチルヘキシル15部に対しアクリル酸3部をブロック重合して得られた分子量極大値が41万、酸価が1.4KOHmg/gの高分子量重合体60部と酸化亜鉛0.5部と、トルエン200部とをフラスコ内に投入して溶解した。

【0056】このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの沸点まで加熱した。トルエンの還流が起きた状態で3時間攪拌し、その後、フラスコ内の温度を180℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。得られた樹脂を冷却し、粉碎すること

により樹脂(A-2)を製造した。

【0057】樹脂(A-2)を用いてGPCにより測定した分子量分布の極大値は、2.5万と41万で重量平均分子量は21万であり、ガラス転移点は、65.8℃と103.7℃であった。ステレン(メタ)アクリル酸エステル共重合体のガラス転移点(65.8℃)とアクリル酸のガラス転移点(103.7℃)の両方が現れていることよりアクリル酸部分がブロック共重合していることが確認された。

#### 【0058】樹脂(A)の製造例3

ステレン55部、アクリル酸n-ブチル30部に対しアクリル酸15部をブロック重合して得られた分子量極大値が200万、酸価が9.6KOHmg/gである重合体15部とトルエン100部とをフラスコ内に投入して溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの沸点まで加熱した。トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、ステレン85部、アクリル酸n-ブチル15部及びベンゾイルパーオキサイド(重合開始剤)10部の混合溶液を3時間かけて滴下し溶液重合を行った。

【0059】滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成した。その後、フラスコ内の温度を180℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。得られた樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(A-3)を製造した。

【0060】樹脂(A-3)を用いてGPCにより測定された分子量分布の極大値は、4,000と200万で重量平均分子量は15万であり、ガラス転移点は、59.1℃と98.7℃であった。ステレン-アクリル酸エステル共重合体のガラス転移点(59.1℃)とアクリル酸のガラス転移点(98.7℃)の両方が現れていることよりアクリル酸部分がブロック共重合していることが確認された。また、別途、低分子量重合体のみを重合し、その酸価を測定したところ、0KOHmg/gであった。

【0061】上記で得られた樹脂(A-1)～樹脂(A-3)について表1に示した。

#### 【0062】

#### 【表1】

	分子量分布における極大値		酸価(KOHmg/g)	
	低分子量重合体成分	高分子量重合体成分	低分子量重合体成分	高分子量重合体成分
A-1	1万	85万	0	75
A-2	2.5万	41万	4	14
A-3	4000	200万	0	9.6

#### 【0063】樹脂(B)の製造例1

トルエン100部をフラスコ内に投入し、このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンを90℃に保った状態で攪拌しながら、ステレン52部、アクリル酸n-

ブチル8部及び1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン(2段階分解型重合開始剤)2.5部の混合溶液を2時間かけて滴下を行った。その後、系内の温度をトルエンの還流温度まで上げ、メタクリル酸グリ

シジル40部を1時間かけて滴下し、2段階溶液重合を行った。

【0064】滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成を行った。その後、フラスコ内の温度を18.0℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(B-1)を製造した。

【0065】樹脂(B-1)を用いてGPCにより測定された分子量分布の極大値は21,000で重量平均分子量は28,000であり、ガラス転移点は、42.3℃と55.3℃であった。ステレンーアクリル酸n-ブチル共重合体のガラス転移点(55.3℃)とメタクリル酸グリシルのガラス転移点(42.3℃)の両方が現れていることよりメタクリル酸グリシル部分がブロック共重合していることが確認された。

#### 【0066】樹脂(B)の製造例2

ステレン60部、メタクリル酸メチル15部、アクリル酸n-ブチル25部を重合して得られた分子量極大値が60万である重合体10部とトルエン100部とをフラスコ内に投入して溶解した。このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの沸点まで加熱した。トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、ステレン40部、アクリル酸グリシル60部及びベンゾイルパーオキサイド(重合開始剤)5部の混合溶液を3時間かけて滴下し溶液重合を行った。

【0067】滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成した。その後、フラスコ内の温度を18.0℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(B-2)を製造した。

【0068】樹脂(B-2)を用いてGPCにより測定した分子量分布の極大値は、9,000と60万で重量平均分子量は14万であり、ガラス転移点は、52.2℃であった。

#### 【0069】樹脂(B)の製造例3

トルエン100部をフラスコ内に投入し、このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、ステレン77部、アクリル酸n-ブチル15部及びポリアゼロイルパーオキサイド(2段階分解型重合開始剤)3.5部の混合溶液を2時間かけて滴下を行った。その後、系内の温度をトルエンの還流温度まで上げ、メタクリル酸グリシル8部を1時間かけて滴下し、2段階溶液重合を行った。

【0070】滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら3時間熟成を行った。その後、フラスコ内の温度を18.0℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して樹脂を得た。この樹脂を冷却し、粉碎することにより樹脂(B-3)を製造した。

【0071】樹脂(B-3)を用いてGPCにより測定した分子量分布の極大値は12,000で重量平均分子

量は17,000であり、ガラス転移点は、41.7℃と54.1℃であった。ステレンーアクリル酸n-ブチル共重合体のガラス転移点(54.1℃)とメタクリル酸グリシルのガラス転移点(41.7℃)の両方が現れていることよりメタクリル酸グリシル部分がブロック共重合していることが確認された。

#### 【0072】実施例1

樹脂(A-1)75部と樹脂(B-1)25部とカーボンブラック(三菱化学社製: MA-100)4部とを加え、170℃で10分間ロール混練し冷却後、粗粉碎し、更にジェットミルで微粉碎して、13~15μmの平均粒径を持ったトナーを作製した。このトナー10gを100mlのサンプルびんに取り、50℃の恒温槽中に16時間放置した後、粒子の合着の有無によって耐ブロッキング性を評価した。その結果、耐ブロッキング性は良好であった。

【0073】このトナーを用いた微粉末現像剤を、電子写真複写機(U-Bix2500:コニカ社製)の改造機に装着して定着温度範囲を測定した。その定着温度範囲は、定着用の加熱ローラーの設定温度を変えて、オフセットを発生させずに良好に定着する設定温度で示した。その結果、定着温度範囲は、160~235℃で広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

#### 【0074】実施例2

樹脂(A-2)95部と樹脂(B-2)5部とを用いたこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は良好であり、定着温度範囲は160~235℃で広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

#### 【0075】実施例3

樹脂(A-3)60部と樹脂(B-3)40部とを用いたこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は良好であり、定着温度範囲は160~235℃で広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

#### 【0076】実施例4

ロール混練条件を180℃で20分間に変更したこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は良好であり、定着温度範囲は170~240℃で広い温度範囲で良好な定着が可能であった。

#### 【0077】比較例1

樹脂(A-1)100部のみを用いたこと以外は、実施例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は実施例1と同様に良好ではあるが、定着温度範囲が160~220℃と狭く、実施例1に比べ高温オフセット性が弱く、広い定着温度範囲を得ることはできなかった。

#### 【0078】比較例2

樹脂(B-2)100部のみを用いたこと以外は、実施

例1と同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行った。その結果、耐ブロッキング性は実施例2と同様に良好ではあるが、定着温度範囲が150～190℃と狭く、実施例2に比べ定着開始温度は低いものの高温オフセット性が弱く、広い定着温度範囲を得ることはできなかつた。

#### 【0079】比較例3

樹脂(A-2)においてアクリル酸のブロック共重合体をランダム共重合体に変更したこと以外は、実施例2と

同様にトナー及び微粉末現像剤を作成し、評価を行つた。その結果、耐ブロッキング性は実施例2と同様に良好ではあり、定着温度範囲が160～230℃と比較的良好的ものの、実施例2に比べ高温オフセット性が弱く、広い定着温度範囲を得ることはできなかつた。

【0080】上記実施例及び比較例の評価結果を表2に示す。

#### 【0081】

【表2】

		定着温度範囲(℃)	耐ブロッキング性
実 施 例	1	160～235℃	良 好
	2	160～235℃	良 好
	3	160～235℃	良 好
	4	170～240℃	良 好
比 較 例	1	160～220℃	良 好
	2	150～190℃	良 好
	3	160～230℃	良 好

#### 【0082】

【発明の効果】上述の通り、本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、低分子量重合体成分と高分子量重合体成分とから構成されており、広い定着温度範囲での定着が可能である。また、高分子量体の酸価が10KOHmg/g以上とされることにより、耐ブロッキング性と定着性のバランスが良好となり、更に、高分子量重合体の酸価が低分子量重合体の酸価よりも高くされることにより、定着温度範囲を更に広くすることが可能となつた。

【0083】更に、樹脂(A)中の酸基を含有するビニル系単量体及びグリシジル基又はβ-メチルグリシジル

基を含有するビニル系単量体のうちの少なくとも一方が樹脂中でブロック共重合しているため、樹脂(A)と樹脂(B)との架橋反応が起こりやすく、分子量分布の高分子量域が広くなり、それにより耐オフセット性が良好となる。

【0084】また、トナー化の混練条件の調整により樹脂(A)と樹脂(B)との反応性の制御が可能となり目的に合わせたトナー物性とすることができる。従つて、本発明のトナー用樹脂組成物及びトナーは、低速から高速に至る加熱ローラー定着方式の電子写真複写機に好適に使用され得る。